

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **62-174352**

(43)Date of publication of application : **31.07.1987**

(51)Int.Cl. **C22C 38/40**
C22C 19/00
C22C 19/05
C22C 30/00
C22C 38/00
C22C 38/50
C23C 8/10

(21)Application number : **61-016034**

(71)Applicant : **NIPPON STEEL CORP**

(22)Date of filing : **28.01.1986**

(72)Inventor : **SEKINE HIROSHI**
YAMANAKA MIKIO
TENTO MASAYUKI

(54) METALLIC MEMBER FOR DENTAL PURPOSE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a metallic member for dental purpose having excellent stability in the saliva, porcelain firing property and affinity to a living body by forming an Al₂O₃ film having good adhesiveness on the surface of a ferrous alloy contg. respectively prescribed ratios of Ni, Cr and Al.

CONSTITUTION: The Al₂O₃ film is formed on the surface of the ferrous alloy contg., by weight per cent, 17W75% Ni, 12W30% Cr, and 4.5W8% Al to obtain the metallic member for dental purpose. The metallic member is prepd. by the following method: The ferrous alloy consisting of the above-mentioned component compsn. worked to a prescribed shape and is then subjected to a heat treatment for >=5min in an oxidizing atmosphere at 800W1,200°C to selectively oxidize the Al in the above-mentioned alloy, by which the Al₂O₃ film having good adhesiveness is formed on the surface of the Al alloy. The metallic member having such Al₂O₃ film prohibits the contact with the saliva and suppresses the elution of the metallic ions into the saliva to decrease the influence of the metallic ions on the human body.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-174352

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和62年(1987)7月31日

C 22 C 38/40
19/00
19/05
30/00
38/00
38/50
C 23 C 8/10

3 0 2

E-7518-4K

6411-4K

Z-7147-4K

7147-4K

6554-4K

審査請求 未請求 発明の数 5 (全6頁)

⑬ 発明の名称 歯科用金属部材およびその製造方法

⑭ 特 願 昭61-16034

⑮ 出 願 昭61(1986)1月28日

特許法第30条第1項適用 昭和60年7月30日 東京歯科大学学会発行の「歯科学報」第85巻7号において発表

⑯ 発 明 者 関 根 弘 千葉市真砂1-2-2 東京歯科大学内

⑰ 発 明 者 山 中 幹 雄 相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式会社第2技術研究所内

⑱ 発 明 者 天 藤 雅 之 相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式会社第2技術研究所内

⑲ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

⑳ 代 理 人 弁理士 大関 和夫

明 細 書

1. 発明の名称

歯科用金属部材およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 重量パーセントでNi 17~75%, Cr 12~30%, Al 4.5~8%, 残部実質的にFeよりなり、且つその表面に密着性の良いAl₂O₃被膜を有することを特徴とする歯科用金属部材。

(2) 重量パーセントでNi 17~75%, Cr 12~30%, Al 4.5~8%, Mo 8%以下、残部実質的にFeよりなり、且つその表面に密着性の良いAl₂O₃被膜を有することを特徴とする歯科用金属部材。

(3) 重量パーセントでNi 17~75%, Cr 12~30%, Al 4.5~8%, Zr, Hf の1種又は2種を合計で1%以下、残部実質的にFeよりなり、且つその表面に密着性の良いAl₂O₃被膜を有することを特徴とする歯科用金属部材。

(4) 重量パーセントでNi 17~75%, Cr

12~30%, Al 4.5~8%, Mo 8%以下、Zr, Hf の1種又は2種を合計で1%以下、残部実質的にFeよりなり、且つその表面に密着性の良いAl₂O₃被膜を有することを特徴とする歯科用金属部材。

(5) 重量パーセントでNi 17~75%, Cr 12~30%, Al 4.5~8%、またはこれに(A) Mo 8%以下、(B) Zr, Hf の1種又は2種を合計で1%以下、の(A), (B) いずれか一方又は両方を含有し、残部実質的にFeよりなる合金を歯科用部材に加工した後に800~1200℃の酸化性雰囲気中で処理して密着性の優れたAl₂O₃皮膜を生成させることを特徴とする歯科用金属部材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は歯科用金属部材およびその製造方法に係り、さらに詳しくは歯科の金属床用義歯の主体をなす骨格部分の歯科铸造床、陶材焼付義歯の母体となる冠、また人体特に顎骨内へ埋入し、嵌植

させる歯科用インプラント部材に適する金属部材およびその製造方法に関する。

(従来の技術)

金属床義歯は通常、レジン床部、人工歯部、金属床部からなり、とくに金属床部は義歯の所要強度を付与する以外に感覚・発音障害を少なくするために口腔内の粘膜ならびに歯牙に対する適合性を良くする必要がある、金属床義歯の骨格をなす部分である。従来この金属床部には加工性が良く、口腔内で化学的に安定性の優れた金-白金合金が使われて来たが、高価であるうえに比重が大きいため強度の割に質量が大きい等の欠点もあった。今後我が国が高齢化社会を迎えるに当たり、金属床義歯の需要が増大することが予想され、資源的に乏しい金-白金合金にその主要成分を依存することは許されない。

また従来の陶材焼付義歯は、金-白金合金、金-銀合金またはニッケル-クロム合金等の歯科用合金を、所要の形状に鑄造し、その表面に陶材用の粉末セラミックスを水に溶かし泥状にしたものを

築盛し、乾燥、加熱、焼付の操作を繰り返すことにより製造されるものである。陶材焼付用合金として現在最も多く使用されている金-白金合金、金-銀合金等の金合金は鑄造後の加工性に優れ、また口腔内での腐食に対しての安定性も良好である。しかし該合金は貴金属材料であり、歯科診療における経費を高くしており、更にまた該合金は陶材との密着性の問題が多く、焼付後に熱膨脹率の違いによる合金と陶材の剥離現象または陶材に亀裂が生じる等の欠点があった。

このような背景から近年これに替る合金として安価で比強度(強度/重量)が大きく加工性も比較的良好なNi-Cr合金(特開昭50-41715, 同50-104122, 同52-43718, 同52-128823, 同54-132423, 同54-141316, 同50-38628, 同50-106810, 同50-147419, 同50-149176, 同51-23427, 同51-68426, 同51-103022, 同52-108320, 同53-3919, 同54-133795, 同56-96047号各公報)とCo-Cr系合金(特開昭51-110422, 同51-132110, 同52-81015, 同56-3647, 同56-69343, 同56-87644号各公報)が使われている。

しかしながらこれらの合金は唾液中に浸漬した場合に金属イオンが流出することが報告されており粘膜の過敏症や、味覚への異常等も含めて種々の問題点が議論されているところである。

また上記Ni-Cr合金を陶材焼付義歯の母体として使用した場合は、上記金属が人体組織と直接接触することにより歯肉が変色し、審美性を損う可能性もある。

さらに上記ニッケル合金と陶材との間の熱膨脹率が異なることにより、焼成後、陶材が剥離したり、亀裂を生じることがある。また陶材の焼成時に繰り返し加熱されることにより合金表面の酸化皮膜が厚く成長し、黒く変色する。このことは単に審美性を損うだけでなく、脆い酸化皮膜が破壊することにより、陶材の剥離現象をも引き起こす。

また歯科用インプラントとは、上下顎の粘膜骨膜下または顎骨内に埋入嵌植した人工構造物を人工歯根として応用するものである。この人工歯根部が埋入され、粘膜より外界へ突出した部分へ上部構造物すなわち人工歯冠部を構築することによ

り、これが咬合(噛み合わせ)によって生じる圧を支持源として適確に受圧し顎骨へ伝達し、天然歯と同様の咀嚼、発音、感覚、審美性等の機能を発揮し、口腔諸組織の機能回復を計ろうとするものである。

従来、歯科用インプラント材料としては多くの部材の応用が試みられている。これらはプラスチック、セラミックスおよび金属に大別できる。プラスチックは加工性に優れているものの、未だその強度ならびに重合による成形方法に問題が認められ、また粘膜や骨組織等の生体組織との親和性についても好ましくない点が多い。

次にセラミックスは近年のめざましい開発によって顕著な進歩を遂げ、その優れた加工性や物理化学的諸性質ならびに極めて良好な高い生体組織親和性を示すものとして着目され歯科用インプラントに応用されつつある。このセラミックスを用いた歯科用インプラントは、生体に不活性なものとしてアルミナ単結晶やアルミナ多結晶が、また生体に活性なものとして、ハイドロオキシアバ

タイトが、さらに生体吸収性なものとしてリン酸三カルシウム等が現在製品として市販されている。しかし、これらセラミックス歯科インプラント材は単一材料としてはその優れた効果を発揮できるものの口腔内という小さな環境においては若干の難点を有している。すなわち、いずれもが単一材料として使用されるために複数の天然歯の欠如を有している患者に同時に複数本埋入移植するには移植後の上部構造物作製を考慮し可及的に平行ならびに等間隔に埋入せねばならず、その手技は繁雑を極め難しいものである。また、平行性が得られない場合にはセラミックスの結晶構造や強度の関係で、歯科的技術での範囲では削去等の加工による形態修正はできない。

さらに歯科用インプラントの成功の是非を握る顎骨組織との界面における治療状態、すなわちインプラント体と骨組織（骨細胞）との直接的な結合を生じせしめるには、埋入直後より移植状態をより安静に一定期間保つことが必要であると報告されており、そのためには一定期間インプラント

体すなわち人工歯根を完全に顎骨内に埋入保存する方法もよいと報告されている。しかしながらセラミックス歯科用インプラント体は、セラミックス単一体であるが故にこれら前述の条件を満足しえない。

このような状況のもと現在注目されつつあるものに金属材料による歯科用インプラント用部材がある。中でも、純チタン金属、高純度チタン合金等が、その表面に生成される酸化チタンの生体組織親和性の高いことから応用されて来ている。しかし、これらチタン系の合金は周知の通り、溶融点が著しく高いこと（約1700℃）や成形ならびに鋳造性等の加工性も難しいことから、未だ本邦においては実験段階では成功を納めているものの、従来の歯科医療の現場への導入するべき実用段階に至っていない。また従来使用されている、Co-Cr系合金やNi-Cr系合金はCo, CrおよびNiイオン等の重金属の生体への影響等の問題や生体との組織親和性がセラミックスに比べ劣っているという報告等から歯科用インプラント用部

材として使用されていない。さらに金属を母材としてその表面に種々のセラミックス材を溶射したり、イオンコーティングしたりする方法も提案されて実験的には応用されつつあるが、これらも未だ実用には至っておらず、ましてや均一な、かつ密着性のよいセラミックス材を容易に表面に生成させた歯科用インプラント用部材は現在のところ出現していない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明はこれら各種の歯科用材料の欠点に鑑み種々研究の結果なされたもので、白金、金などの貴金属を含まない比較的安価なFe-Ni-Cr-Al合金の表面に密着性の良い Al_2O_3 皮膜を形成させることにより口腔内への金属イオンの溶出を抑え、且つ陶材との焼付性を向上させ、更に生体との親和性を付与ししかも加工性も優れた歯科用金属部材とその製造方法を提供することを目的とするもので、歯科鋳造床、陶材焼付義歯、歯科用インプラント部材のかかえる各種の問題点を解決せんとするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

すなわち本発明は重量パーセントでNi 17～75%、Cr 12～30%、Al 4.5～8%、またはこれにさらに(A) Mo 8%以下、あるいは(B) Zr, Hfの1種又は2種の(A)、(B)いずれか一方又は両方を含有し、残部実質的にFeよりなり、且つその表面に密着性の優れた Al_2O_3 皮膜を有することを特徴とする歯科用金属部材およびその製造方法である。

次に本発明における成分範囲および製造条件の限定理由を述べる。

〔作 用〕

最初に成分の限定理由について述べる。

まずNiは本発明合金の金属組織を主として非磁性かつ加工性・靱性の良いオーステナイト相たらしめるために必要で、CrやAlとのバランスを考慮すると最低でも17%の添加を必要とするので下限を17%とした。しかしながら75%を超えて添加してもその効果は飽和するのでその上限を75%とした。

次にCrは本発明において基材としての耐食性を確保し、且つ密着性の良好な Al_2O_3 皮膜を高温で生成させるために12%以上含有することが必要である。しかしながら30%を超えて含有すると材料が脆くなる等機械的性質が劣化するため含有量の上限を30%とした。

次にAlは本発明において高温焼成時に均一な Al_2O_3 表面被膜を形成させるために4.5%以上含有することが必要である。さながら、8%を超えて含有するとCrと同様に材質が劣化するために含有量の上限を8.0%とした。

以上が本発明の基本成分であるが、本発明においては、この他合金の鑄造性と耐食性、 Al_2O_3 皮膜の密着性を改善するために(A)Mo 8%以下、(B)Zr, Hfの1種又は2種を合計で1%以下、の(A)(B)いずれか一方または両方を含有することができる。まずMoは耐食性と鑄造性を改善するのに効果があるが8%を超えて添加するとかえって材質の劣化をきたすので、その上限を8%とした。

歯科用部材に作られる場合と鑄造後鍛造・圧延・機械加工等を経て歯科用部材に作成される場合とがあるが、これら所定の形状に加工した後に密着性の良い Al_2O_3 被膜を表面に形成させるために800℃以上の酸化性雰囲気中で5分以上熱処理を行う必要がある。しかしながら1200℃を超えた高温で処理を行うと異常酸化を生じ易くなり、Feの酸化物の混入が多くなり Al_2O_3 被膜の密着性や唾液中での安定性が劣化するので処理温度を800～1200℃とした。此所でいう酸化性雰囲気とは大気など酸素を1%以上含む雰囲気である。

尚、本発明金属部材の金属組織は主としてf.c.c.格子の γ 相であるが、成分元素のバランスにより少量のb.c.c.格子の α 相、 β 相(NiAl)を含む場合があり、更に少量の γ' 相(Ni₃Al)等の析出相を含むことがある。

このように本発明の金属部材はFe-Ni-Cr-Al合金を高温酸化性雰囲気中で熱処理をすることによりAlの選択酸化を生じせしめ以て該合金

次にZrとHfは表面に生じた Al_2O_3 被膜を金属素地に食い込ような形態で発達させるため、 Al_2O_3 被膜の密着性を向上させるのに効果がある。しかしながら合計で1%を超えて添加すると材質が脆くなるためその上限を1%とした。

次に本発明の歯科用金属部材はその表面に密着性の優れた Al_2O_3 皮膜を有することを最大の特徴とするものである。この皮膜は合金中のAlが選択酸化されて生成されるもので、皮膜中には微量のFe, Ni, Crが金属又は酸化物の形で存在し、これがために皮膜の密着性がきわめて高い。しかしながらこれらの微量含まれる金属は皮膜表面には存在せずしたがってこれらが唾液中に溶出することはない。 Al_2O_3 皮膜の厚さは2000Å～8μm程度の極く薄いものであることが望ましく、これより薄いと唾液中での金属イオンの溶出を有効に抑制できず、またこれより厚いと皮膜の密着性が劣化する。

最後に製造方法について述べる。

本発明の歯科用金属部材は鑄造後研磨して直接

表面を密着性の良い Al_2O_3 被膜を形成させるものであるが、このような選択酸化による Al_2O_3 被膜を有すると歯科用金属部材と唾液との接触を断ち、唾液中への金属イオンの溶出を抑制し、金属イオンの人体への影響を軽減することができる。

さらに、 Al_2O_3 被膜は極めて薄いのでその生成後も若干金属光沢がにぶる程度で外観をそこなわない。このため歯科用部材に加工された後にろう付け等のために繰り返し加熱されてもNi-Cr合金やCo-Cr合金のように周辺部が黒くならないので、そのまま次工程に移ることができる等の利点もある。

またこのような Al_2O_3 被膜は金属中に含有するCrの効果もあってきわめて密着性が良好である。そこで陶材をこの Al_2O_3 被膜の上に築盛する場合、容易に金属表面になじみ、焼付性が極めて良くなり、さらに築盛後も陶材の密着性が良好となる。加えて Al_2O_3 皮膜が安定であるため繰り返し加熱しても陶材の変色が生じない。さらに陶材が築盛されていない金属冠の周縁部において

も該金属冠も Al_2O_3 。皮膜を有するため人体組織との直接接合がなく歯肉の変色等の審美性への影響が軽減される。

さらに本発明金属部材は Al_2O_3 。皮膜の存在によって骨ならびに粘膜に接する界面において好ましい生体組織親和性を発揮することが可能である。しかして本発明部材は Al_2O_3 。皮膜を形成せしめた後に歯科用インプラント材等として使用し得るものであり、しかも本発明金属部材はNi-Cr合金を使用する場合と同様にして鋳造～加工が歯科医療の現場で可能であるため、前記のセラミック材やチタン・チタン合金に付随する加工上の難点がない。

このように本発明歯科用金属部材は歯科鋳造床、陶材焼付義歯、歯科用インプラント材等として優れた多くの利点を有するものである。

以下に実施例により本発明の効果をさらに具体的に説明する。

(実施例)

第1表に成分を示す各種の合金を高周波溶解炉

を使って溶製し、約1kgの合金塊を得た。この合金塊から $2 \times 20 \times 50$ の腐食試験片を機械加工により作成した。表面を機械研磨した後、電解研磨をして金属光沢を出した。更に本発明の成分系を含むEとI～Wの合金試験片については大気中で第1表に示す条件で夫々熱処理し、処理前後の重量差から Al_2O_3 。皮膜の厚さを算定した。これらの各試験片を口腔内の使用環境を想定した37℃の①1%乳酸②1%NaCl溶液中に20日浸漬した後の重量損失により金属イオンの溶出量を夫々測定した。それらの結果を併せて第1表に示す。また前記の鋼塊から10φ×55ℓのVノッチシャルビー試験片を切り出し、常温で衝撃試験を行い、それらの結果も第1表に示した。

第 1 表

		合 金 成 分 (wt%)							Al_2O_3 皮膜		金属の溶出量 (mg/clday)		シャルビー 衝撃値 (kg・m/cd)	陶材の焼付強さ (kg/cm ²)
		Ni	Cr	Al	Mo	Zr	Hf	その他	加熱条件	皮膜厚さ (μm)	1%乳酸	1%NaCl		
比較例	A	Bal.	12.2	—	3.1	—	—	—	—	—	6.2	0.05	4.8	308
	B	Bal.	24.7	—	—	—	—	—	—	—	5.6	0.04	5.3	302
	C	0.4	31.2	—	4.8	—	—	Bal.Co	—	—	2.3	0.03	1.9	—
	D	19.8	22.3	—	7.2	—	—	Bal.Co	—	—	3.1	0.04	3.4	—
	E	0.2	20.8	3.7	—	—	—	Bal.Fe	1000℃×4時間	1.4	0.39	<0.01	0.1	—
	F	0.2	16.3	—	—	—	—	—	—	—	25.2	3.2	0.4	—
	G	8.9	18.4	—	—	—	—	—	—	—	16.3	2.6	6.8	—
	H	12.3	18.1	—	1.9	—	—	—	—	—	9.5	1.4	4.5	—
本発明例	I	24.5	17.2	4.9	—	—	—	—	1000℃×4時間	1.3	0.38	<0.01	4.3	—
	J	48.3	14.3	7.1	—	—	—	—	900℃×3時間	0.4	1.46	0.02	5.7	331
	K	42.3	22.0	5.1	—	—	—	—	1000℃×4時間	1.3	0.35	<0.01	3.9	327
	L	66.8	25.2	5.3	—	—	—	—	1150℃×10分	3.2	0.19	<0.01	3.4	—
	M	30.5	16.6	5.1	5.0	—	—	—	1000℃×4時間	1.5	0.24	<0.01	3.2	—
	N	68.7	22.3	4.6	3.2	—	—	—	—	—	0.28	<0.01	2.9	319
	O	42.7	25.6	4.9	2.0	—	—	—	—	1.1	0.30	<0.01	2.7	—
	P	39.8	12.3	5.9	7.8	—	—	—	—	1.4	0.20	<0.01	4.2	—
	Q	26.3	15.8	5.7	—	0.32	—	—	—	1.5	0.40	<0.01	5.2	—
	R	54.7	25.2	6.1	—	—	0.61	—	—	—	0.31	<0.01	4.8	—
	S	46.0	27.9	4.7	—	0.14	0.42	—	1100℃×30分	2.4	0.33	<0.01	4.0	342
	T	49.9	13.1	7.5	4.9	0.41	—	—	850℃×5時間	0.3	1.27	0.02	6.8	—
	U	38.1	17.0	4.8	3.0	—	0.58	—	1000℃×4時間	1.6	0.24	<0.01	5.7	—
	V	42.8	19.2	6.2	3.0	0.30	0.54	—	—	1.2	0.22	<0.01	4.2	345
	W	60.2	24.7	4.7	2.1	—	0.89	—	—	1.4	0.17	<0.01	3.1	—

更に比較例と本発明のうち代表的なものとして第1表に成分を示すA、J、K、N、S、Vを選び前記の合金塊から $5\phi \times 50\text{mm}$ の棒材を切り出し、Ni-Cr合金のAについてはDegassing処理として真空中で $950^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間の熱処理を行い、また本発明例については Al_2O_3 皮膜処理として大気中 $900^{\circ}\text{C} \times 3$ 時間の熱処理を行った。さらにこれら棒材の片端部から 10mm までの表面にオベーク陶材を約 0.3mm の厚さに築盛し、乾燥後 950°C で焼付を行った。さらにこの上に歯冠色陶材を $12\phi \times 10\text{mm}$ の円筒状に築盛・乾燥後 980°C で焼きつけた後、引き抜き試験法で陶材と合金との焼付強さを測定した。それらの結果も第1表に示す。

以上の実施例が示すように、本発明は比較例のNi-Cr合金、Co-Cr合金、ステンレス鋼に比べて乳酸および食塩溶液中への金属イオンの溶出が少なく、またその常温での靱性値もNi-Cr合金やCo-Cr合金と同等である。比較合金のうちEは Al_2O_3 皮膜を生じるFe-Cr-Al合金で、

金属イオンの流出量は少いがフェライト系材料であるため靱性値が低い。陶材との焼付強さも本発明例はいずれもNi-Cr合金のAより高い強さを示した。特にZrやHfを含むSとVでは棒材表面に陶材が一面に付着したまま抜けており、特にこれらの合金の陶材への焼付強さが高いことを示した。

(発明の効果)

以上に述べた如く、本発明は唾液中での安定性、陶材の焼付性、生体への親和性に優れた歯科用金属部材とその製造方法を提供するものであり、その産業上ならびに医療上の効果は極めて大きい。

特許出願人

新日本製鐵株式会社

代理人

大 関 和

